

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2730

(P2004-2730A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

C08L 69/00

C08K 5/50

C09K 3/16

F I

C08L 69/00

C08K 5/50

C09K 3/16 107D

テーマコード(参考)

4J002

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-77311 (P2003-77311)
 (22) 出願日 平成15年3月20日(2003.3.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-83453 (P2002-83453)
 (32) 優先日 平成14年3月25日(2002.3.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 396001175
 住友ダウ株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目15番3号
 (71) 出願人 000230593
 日本化学工業株式会社
 東京都江東区亀戸9丁目11番1号
 (72) 発明者 佐藤 一郎
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友ダウ株式会社内
 (72) 発明者 温井 紳二
 大阪市此花区春日出中三丁目1番98号
 住友ダウ株式会社内
 (72) 発明者 川壁 弘
 東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日
 本化学工業株式会社研究開発本部内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート用帯電防止剤および帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有することを特徴とするポリカーボネート用帯電防止剤およびそれからなる帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物。

一般式(1) :

R¹

|

R² — P⁺ — R³ BF₄⁻

|

R⁴

10

(式中、R¹、R²、R³ および R⁴ は炭素原子数1～18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、R¹、R²、R³ 及び R⁴ はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。)

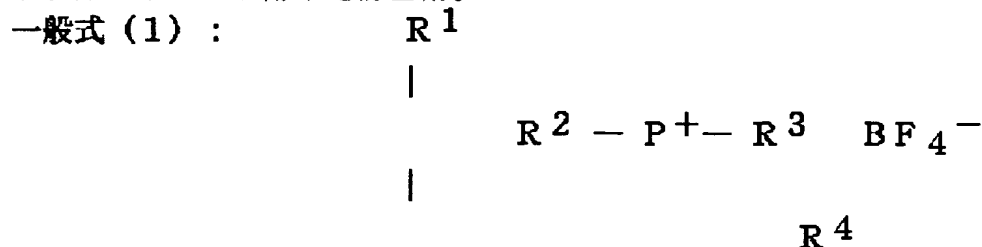
【効果】 本発明のポリカーボネート用帯電防止剤は、ポリカーボネートに優れた帯電防止性を付与することができ、また、本発明の帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物は帯電防止性のみならず耐衝撃性および透明性に優れており、とりわけ透明性が要求される用途

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有することを特徴とするポリカーボネート用帯電防止剤。



10

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【請求項 2】

ホスホニウム塩がトリ n-ブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素である請求項 1 記載のポリカーボネート用帯電防止剤。

【請求項 3】

ホスホニウム塩がトリ n-ブチル n-ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素である請求項 1 記載のポリカーボネート用帯電防止剤。

【請求項 4】

請求項 1、2 又は 3 いずれか 1 項記載のポリカーボネート用帯電防止剤をポリカーボネートに配合してなることを特徴とする帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1、2 又は 3 いずれか 1 項記載のポリカーボネート用帯電防止剤の配合量が、ポリカーボネート樹脂 100 重量部あたり 0.1 ～ 7 重量部である請求項 4 記載の帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカーボネートに優れた帯電防止性を付与することができるホスホニウム塩系帯電防止剤およびこれを含有する耐衝撃性および透明性に優れた帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、透明性に優れており、電気／電子、光学、建材、医療、食品、車両等の各分野において幅広く使用されている。しかし、ポリカーボネート樹脂から得られた製品は静電気が帯電しやすく、埃や異物の付着といった問題や静電気に伴う障害発生の可能性もあり、帯電防止性能の付与を求められていた。

30

【0003】

帯電防止性能を付与するために、導電性カーボンブラックやカーボンファイバーをポリカーボネート樹脂に配合することが行われている。しかし、これらは黒色を呈しているため、得られた帯電防止性ポリカーボネート樹脂の色調が黒色に限定されてしまったり、他の色への着色が困難であるため結局その使用範囲が極めて限られたものになってしまうといった問題点があった。

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

また、黒色以外の用途には一般にアルカンスルホネートの金属塩、アルキルベンゼンスル

50

ホン酸塩等が帯電防止剤として使用されていたが、これらをポリカーボネート樹脂に配合すると色調が白色不透明になり、しかもポリカーボネート樹脂の分解が生じやすくなることから耐衝撃性等の重要な特性を大きく損ねることも少なくなかった。

【0005】

特に光ディスクのカートリッジ等の事務機器の外装部品では、透明で内部の様子が十分に視認できることが求められ、また誤って落下させた場合にも破損しないような十分な耐衝撃性を有することも併せて求められていた。

【0006】

しかし、従来の帯電防止剤ではこのような透明性と耐衝撃性の両者を具備した帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物を得ることが困難であった。本発明は、ポリカーボネート樹脂に優れた帯電防止性を付与することができる新規な帯電防止剤およびこれを含有する耐衝撃性および透明性に優れた帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とする。

10

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前述の問題点に鑑み鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂に対し帯電防止剤として特定のホスホニウム塩を配合することにより、上記の問題点を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

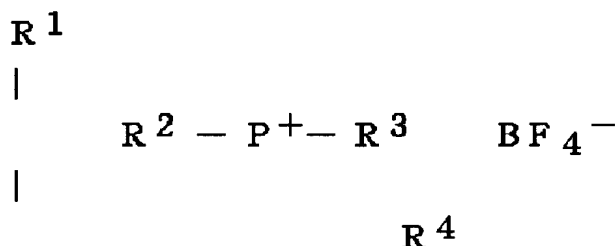
【0008】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有することを特徴とするポリカーボネート用帯電防止剤を提供することにより、前記ホスホニウム塩はトリブチル n -ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素であることが好ましい。

20

【0009】

一般式(1)：



30

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は炭素原子数1～18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれが同一の基であっても異なる基であってもよい。)

【0010】

また、本発明は、前記ポリカーボネート用帯電防止剤を配合してなることを特徴とする帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにより、かかる帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂100重量部あたり、前記ポリカーボネート用帯電防止剤0.1～7重量部を配合してなることが好ましい。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリカーボネート用帯電防止剤は、前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有するものであり、前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩の式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、炭素原子数1～18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0012】

50

アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、5-メチルヘキシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、イソヘキシル基等が挙げられる。また、アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられ、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0013】

本発明において、この中、式中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、直鎖状又は分岐状のアルキル基が特に好ましく、また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれが同一の基であっても、異なる基であってもよい。

10

【0014】

前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩の具体的な化合物例としては、テトラエチルホスホニウム4フッ化ホウ素、テトラn-ブチルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリメチルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリメチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリエチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリエチルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチルn-オクチルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチルn-デシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリフェニルn-ブチルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリフェニルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリフェニルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、テトラn-オクチルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリオクチルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリオクチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリプロピルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリプロピルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス(ヒドロキシプロピル)n-オクチルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス(ヒドロキシプロピル)n-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス(ヒドロキシプロピル)n-テトラデシルホスホニウム4フッ化ホウ素、トリス(ヒドロキシプロピル)n-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素等を例示することができる。

20

【0015】

これらのホスホニウム塩は1種または2種以上で用いられ、これらの中、トリn-ブチルn-ヘキサデシルホスホニウム4フッ化ホウ素またはトリn-ブチルn-ドデシルホスホニウム4フッ化ホウ素が特に好ましい。

30

【0016】

本発明のポリカーボネート用帯電防止剤は、他の帯電防止剤と併用することができる。併用することが他の帯電防止剤としては、特に限定はなく、広く公知のものを使用することができ、例えば、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アンモニウム塩、他のホスホニウム塩等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

本発明の帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を配合してなるものである。

40

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造された芳香族ポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0018】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタ

50

ン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

10

【0019】

これらは、単独または2種類以上混合して使用される。これらの他に、ピペラジン、ジペリジルハイドロキノ、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

【0020】

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプテン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、1, 3, 5-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ベンゾール、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -エタンおよび2, 2-ビス- [4, 4- (4, 4'-ジヒドロキシジフェニル) -シクロヘキシル] -プロパンなどが挙げられる。

20

【0021】

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は通常10000~100000、好ましくは15000~35000である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

30

【0022】

本発明の帯電防止剤として使用される前記一般式(1)で表されるホスホニウム塩を有効成分として含有する帯電防止剤の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部あたり、0.1~7重量部が好ましい。配合量が0.1重量部未満では帯電防止性に劣る場合があり、また7重量部を超えると耐衝撃性、透明性が低下する場合がある。より好ましくは、2~5重量部の範囲である。

【0023】

ポリカーボネート樹脂とホスホニウム塩の混合方法ならびに混合順序には特に制限はなく、公知の混合機、例えば、タンブラー、リボンブレンダー、高速ミキサー等により混合し、その後一軸もしくは二軸押出機により熔融混練して行うことができる。

40

【0024】

さらに、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、公知の添加剤、例えば、熱安定剤、離型剤、紫外線吸収剤、難燃剤、染料等の添加剤を配合しても良い。

【0025】

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」、「%」は断りの無い限り、重量基準に基づく。

【0026】

(実施例1)

ビスフェノールAとホスゲンとから合成されたポリカーボネート樹脂(住友ダウ社製カリ

50

パー 200-10、粘度平均分子量 22000) 100部および帯電防止剤(以下、帯電防止剤▲1▼と略記)としてトリブチル n-ヘキサデシルホスホニウム 4フッ化ホウ素を 2部、タンブラーで混合した後、単軸押出機(田辺製作所社製 VS-40)により 250℃の温度にて熔融混練しペレットを得た。得られたペレットを用いて、射出成形機(東芝機械製 IS100)を使用し、シリンダーの設定温度 280℃にて各種試験片を作成し、それぞれの試験に供した。試験結果を表 1 に示す。

【0027】

尚、試験方法は以下のとおりである。

ノッチ付アイゾット衝撃強度：

23℃における、1/8インチ厚のノッチ付アイゾット衝撃強度を ASTM D 256 に準拠して測定した。50 kg cm/cm 以上を合格とした。 10

全光線透過率：

ASTM D 1003 に準拠して測定した。80%以上を合格とした。

イエローネスインデックス(YI)：

ASTM D-1925 に準拠して測定した。8以下を合格とした。

メルトフローレート(MFR)：

ASTM D-1238 に準じて測定した。50 g/10 min 以下を合格とした。

表面抵抗値：

70 x 40 x 3 mm の平板を射出成形にて作成し、以下の条件にて測定を行った。 20

平板試験片を 23℃、55% 相対湿度の条件で 24 時間状態調節した後、

表面抵抗計(東亜電波工業社製 SME-8311)を使用し、測定電圧 500 V、サンプリング時間 30 秒の条件で表面抵抗値を測定した。

表面抵抗値が $10^{13} \Omega$ レベル以下を合格とした。

【0028】

(実施例 2、3 および 4)

帯電防止剤▲1▼の配合量を表 1 に示すとおり変える以外は、全て実施例 1 と同様の操作を行い、各種ペレットを得た。得られた各種ペレットを用いて、実施例 1 と同様に試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0029】

(実施例 5、6 および 7)

帯電防止剤の種類を表 1 に示すとおり変える以外は、全て実施例 1 と同様の操作を行い、各種ペレットを得た。得られた各種ペレットを用いて、実施例 1 と同様に試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0030】

(比較例 1～3)

帯電防止剤の種類を表 1 に示すとおり変える以外は、全て実施例 1 と同様の操作を行い、各種ペレットを得た。得られた各種ペレットならびに比較例 1 においては帯電防止剤を配合しなかったペレットを用いて、実施例 1 と同様に試験片を作成し、各種の試験を行った。結果を表 1 に示す。 40

【0031】

【表 1】

表 1 配合処方と評価結果

| | | 実 施 例 | | | | | | | 比 較 例 | | |
|----------------------------------|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 | 3 |
| ポリカーボネート樹脂 (部) | | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 帯電防止剤 (部) | ① | 2 | 0.5 | 3 | 5 | — | — | — | — | — | — |
| | ② | — | — | — | — | 2 | 3 | — | — | — | — |
| | ③ | — | — | — | — | — | — | 2 | — | — | — |
| | ④ | — | — | — | — | — | — | — | — | 2 | — |
| | ⑤ | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 2 |
| 表面抵抗値 (Ω) | | 4×10^{12} | 7×10^{13} | 3×10^{12} | 5×10^{11} | 1×10^{13} | 7×10^{12} | 3×10^{13} | 1×10^{16} | 2×10^{11} | 3×10^{11} |
| 全光線透過率 (%) | | 91 | 91 | 90 | 87 | 90 | 84 | 90 | 91 | 35 | 38 |
| エローネスインデックス (Y I) | | 1.7 | 1.4 | 2.4 | 2.6 | 2.0 | 5 | 2.0 | 2.0 | 8.0 | 9.0 |
| ノッチ付アイソット 衝撃強度 (Kg c m/cm) | | 83 | 85 | 80 | 75 | 78 | 70 | 76 | 90 | 40 | 45 |
| マルチフローレート (g/10min) | | 20 | 12 | 29 | 35 | 26 | 33 | 27 | 11 | 68 | 55 |

帯電防止剤▲1▼：トリ n - ブチル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素

帯電防止剤▲2▼：トリ n - ブチル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素

帯電防止剤▲3▼：トリオクチル n - ヘキサデシルホスホニウム 6 フッ化ホウ素帯電防止剤▲4▼：アルカンシルホネートのナトリウム塩

帯電防止剤▲5▼：ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩

【0032】

実施例 1 ～ 7 は、いずれも本発明の帯電防止剤を使用したケースであり、表面抵抗値をはじめとする必要な性能は全て要求されるレベルを満足している。一方、比較例 1 は帯電防止剤が全く配合されないケースであり、この場合は当然ながら表面抵抗値は要求レベルを満足しなかった。比較例 2 および 3 は、帯電防止剤に公知のアルカンシルホネートのナトリウム塩（比較例 2）やドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩（比較例 3）を配合したケースである。いずれも表面抵抗値は問題ないレベルであるが、光線透過率が大きく低下し、かつ強度的にも要求レベルを満足せず、MFR 値に代表される熱的にも不安定と

10

20

30

40

50

なる結果となった。

【 0 0 3 3 】

【 発 明 の 効 果 】

以上のとおり、本発明のポリカーボネート用帯電防止剤は、ポリカーボネートに優れた帯電防止性を付与することができ、また、本発明の帯電防止性ポリカーボネート樹脂組成物は帯電防止性のみならず耐衝撃性および透明性に優れており、とりわけ透明性が要求される用途に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 原 義房

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72)発明者 杉矢 正

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社化学品事業本部内

Fターム(参考) 4J002 CG011 CG021 CG031 EW176 FD106 GT00

【要約の続き】

に好適に使用することができる。

【選択図】 なし